Aus dem Veterinär-chemischen Institut der Universität Berlin

Über
Höhermolekulare Abkömmlinge und Umwandlungsprodukte aus Sulfamidsäure u. Sulfoessigsäure

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Fritz Müller

aus Berlin

Tag der Promotion: 12. November 1937

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1937

1937

Druck: Triltsch & Huther, Berlin O 27

N 70

Berichter: Prof. Dr. Schroeter

Mitberichter: Prof. Dr. Leuchs.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535702_0144

Theoretischer Teil.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß beim Waschen mit Seife in hartem Wasser Kalkseifenabscheidungen eintreten, die besonders bei den Großwaschverfahren der Textilindustrie störend sind. Abgesehen davon, daß ein Teil dieser in Wasser unlöslichen Calciumverbindungen im gewaschenen Fasergut verbleibt und seine weitere Veredlung erschwert, stellt volkswirtschaftlich betrachtet diese Bildung von Kalkseife jährlich einen Verlust an Fettprodukten dar, der Millionenbeträge ausmacht, die größtenteils in Devisen aufzubringen sind, da Fette und Öle zu den unumgänglichen Einfuhrgütern gehören. Wissenschaft und Technik ließen es sich daher schon seit längerer Zeit angelegen sein, nach Fettverbindungen zu forschen, die die guten Eigenschaften der Seife aufweisen, ihre Mängel aber nicht aufzeigen. So ist allmählich eine neue Art von Seifenprodukten entwickelt worden, die chemisch betrachtet Produkte der Einführung von Resten der Schwefelsäure (SO_3H oder $O.SO_3H$) in Fette, Fettsäuren und Fettalkohole darstellen, daher teils als echte Sulfonsäuren, teils als Estersäureverbindungen zu betrachten sind und sowohl als freie Säuren als auch als Salze zur Anwendung gelangen können. Es darf nicht verkannt werden, daß diese neue Körperklasse von Wasch-, Netz- bzw. Schaum-, Emulgier- und Dispergiermitteln hauptsächlich in vorbereitende Prozesse der Textilveredlung eingreifen. Sie dürfen daher in Preis und Anwendungsart den früher verwendeten Fettseifen in keiner Weise nachstehen. Es ist demnach für den Chemiker, der sich dem Studium und der Neuschaffung solcher Verbindungen widmet, maßgebend, Ausgangsprodukte und Darstellungsverfahren zu wählen, deren Wohlfeilheit gesichert ist.

Das Ziel dieser Arbeit war, solche Substanzen herzustellen, welche die Alkylreste der höhermolekularen Alkohole und daneben Sulfonsäurereste enthalten. Es war nach anderweitigen Erfahrungen zu erwarten, daß die freie Sulfogruppe diesen Substanzen Löslichkeit in Wasser erteilen würde. Die Wege zu diesem Ziel schienen mir in erster Linie durch die von G. Schroeter und Mitarbeitern[1]) aufgefundene Chlor-

[1]) Dissert. Gustav Thies, Berlin 1934.

sulfonsäurespaltung von Sulfonsäureamiden und N-substituierten Sulfonsäureamiden gewiesen zu sein. Aber auch die gleichfalls von G. Schroeter aufgefundene spontan verlaufende Veresterung von Arylsulfamidoessigsäure, sowie besonders von freier Sulfoessigsäure mit den Alkoholen konnte zu diesem Ziele führen.

I. Sulfamidsäure.

Die Chlorsulfonsäurespaltung von Sulfonsäureamiden ist zwar l. c. l. c. schon bei Amiden verschiedener Sulfonsäuren der aromatischen und acyclischen Reihe beschrieben worden, es schien mir aber doch wünschenswert, möglichst die Begrenzung dieser Methode kennen zu lernen. Ich habe die Chlorsulfonsäurespaltung bei dem einfachsten aromatischen Sulfamid, dem Benzolsulfonsäureamid, dem n-Nitrobenzolsulfonsäureamid und den Tetralinsulfonsäureamiden ausprobiert und gefunden, daß sie auch bei diesen bisher nicht untersuchten Sulfamiden ebenso glatt verläuft wie bei den anderen in dieser Richtung schon bekannten Fällen, nämlich nach dem Schema:

$$R.SO_2.NH_2 + Cl\,SO_3H = R.SO_2.Cl + HO_3S.NH_2$$

II. N-mono-alkylierte Sulfamide.

N-mono-alkylierte Sulfamide, $R.SO_2.NH.R'$, können nach den bisherigen Erfahrungen in alsbald reinem Zustande nur aus den betreffenden Sulfonsäurechloriden mit den primären Aminen erhalten werden. Läßt man dagegen auf die alkalische Lösung der Sulfamide die Haloide oder Sulfate des Methyl- oder Äthylalkohols einwirken ,so erhält man allgemein ein Gemisch von unverändertem Sulfamid mit Sulfonsäure-mono- und dialkylamiden, deren Trennung nicht ganz einfach ist. G. Schroeter und Thies[2]) haben daher z. B. zur Darstellung der Methylsulfamidsäure folgenden Umweg eingeschlagen: p-Toluolsulfamid-Kalium setzten sie mit Essigsäureanhydrid in das p-Toluolsulfon-N-acetylamid um und das Kaliumsalz dieser Verbindung führten sie mit Dimethylsulfat in das p-Toluolsulfon-N-acetyl-methylamid über, das sich leicht zu p-Toluolsulfon-N-methylamid verseifen ließ. Dieses Produkt ergab dann bei

[2]) Dissert. Thies, Univ. Berlin 1934.

der Chlorsulfonsäurespaltung in glatter Reaktion Methylsulfamidsäure und p-Toluolsulfochlorid. Wie sich zeigte, ist dieser Umweg für die Darstellung der höheren Alkylsulfamide nicht nötig. Der Versuch bestätigte die Annahme, daß die Sulfamide in ihrer Salzform mit den Haloiden der höhermolekularen Alkyle in molekularen Mengen Sulfonsäure-N-monoalkylamide ergeben, was auch aus sterischen Gründen zu erwarten war. Als Ausgangsmaterial diente mir p-Toluolsulfamidkalium und die Bromide der höheren aliphatischen Alkohole. Zur Darstellung der Bromide wie Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- und Octadecylbromid wurde in die verflüssigten Alkohole bei Temperaturen von 100—140° trockner Bromwasserstoff eingeleitet und nach Aufnahme der theoretisch nötigen Menge das gebildete Alkylbromid durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Die auf diesem Wege leicht zugänglichen Bromide wurden nun mit p-Toluolsulfamidkalium zur Reaktion gebracht. Das innige Gemisch beider Produkte wurde einfach auf 110—130° erwärmt bis die theoretische Menge Kaliumbromid gebildet war. Es erwies sich, daß die so hergestellten Produkte ziemlich reine p-Toluolsulfon-N-monoalkylamide waren und insbesondere sich keine Di-alkylamide gebildet hatten. Diese p-Toluolsulfon-N-mono-alkylamide wurden nun der Chlorsulfonsäurespaltung unterworfen. In glatter Reaktion erhielt ich aus p-Toluolsulfon-N-dodecylamid (I) die Dodecylsulfamidsäure (V), aus dem p-Toluolsulfon-N-tetradecylamid (II) die Tetradecylsulfamidsäure (VI), aus dem p-Toluolsulfon-N-hexadecylamid (III) die Hexadecylsulfamidsäure (VII) und aus dem p-Toluolsulfon-N-octadecylsulfamid (IV) die Octadecylsulfamidsäure (VIII)

I	II	III
$C_7H_7SO_2.NH.C_{12}H_{25}$	$C_7H_7SO_2NHC_{14}H_{29}$	$C_7H_7SO_2NHC_{16}H_{33}$
IV	**V**	**VI**
$C_7H_7SO_2.NH.C_{18}H_{37}$	$HO_3S.NH.C_{12}H_{25}$	$HO_3S\text{-}NH.C_{14}H_{29}$
VII	**VIII**	
$HO_3S.NH.C_{16}H_{33}$	$HO_3S.NH.C_{18}H_{37}$.	

Die Reaktionsvorgänge sind schematisch folgende:

$$C_7H_7SO_2NH.K + BrR = KBr + C_7H_7SO_2.NH.R$$
$$C_7H_7SO_2NH.R + ClSO_3H = C_7H_7SO_2.Cl + HSO_3.NH.R$$
$$C_7H_7SO_2Cl + 2\,NH_3 = C_7H_7SO_2.NH_2 + NH_4.Cl.$$

Auch hier liegt eln idealer Kreisprozeß vor; denn selbst ein kostspieliges Nebenprodukt wie das Kaliumbromid kann über freigemachtes Brom katalytisch mit Wasserstoff wieder in Bromwasserstoff zurückverwandelt und der Reaktion wieder zugeführt werden.

Die nähere Untersuchung der hier dargestellten Alkylsulfamidsäuren zeigte, daß die Löslichkeit der freien Säuren in Wasser von der Dodecyl (V) — bis zur Octadecylsulfamidsäure (VIII) stark abnimmt. Bei der Tetradecylsulfamidsäure (VI) tritt ein Knick ein, derart, daß man die ihr folgenden alkylierten Säuren als praktisch unlöslich bezeichnen kann. — Allerdings liegen Erfahrungen vor, daß in Gemischen der leichter löslichen und schwerer löslichen Fettkörper, den letzteren praktisch ausreichende Löslichkeit zuerteilt wird.—Die wässrigen Lösungen der Säuren gaben nach dem Eindampfen mit Salzsäure keine SO_4''-Reaktion, sie sind also, wie zu erwarten war, viel beständiger als die Alkylschwefelsäureester der höhermolekularen Alkohole. Die Alkalisalze der N-monoalkylierten Sulfamidsäuren sind in Wasser in der Wärme mit starker Schaumwirkung löslich, besonders das Lithiumsalz der Hexadecylsulfamidsäure (VII) entwickelt noch bei weitgehendster Verdünnung in wässriger Lösung einen äußerst festen Schaum. Die Calciumsalze der alkylierten Sulfamidsäuren sind in heißem Wasser größtenteils löslich, in der Kälte bilden sie Trübungen, flocken aber nicht aus.

III. Glycinestersulfonsäuren.

Nach dem Verfahren von G. Schroeter und Thies (l. c.) sind die N-Sulfonsäuren der α-Aminocarbonsäureester durch Veresterung von p-Toluolsulfonglycin mit den gewünschten Alkoholen bei Gegenwart geringer Mengen Mineralsäure und nachfolgender Chlorsulfonsäurespaltung leicht zugänglich geworden. Es wurden so die Methyl- und Äthylester der Glycin-, Sarkosin- und Alanin-N-sulfonsäure dargestellt. Diesen Estersulfonsäuren war gemeinsam, daß ihre Lösung in wenig Wasser nach kurzem Erwärmen exothermische Hydrolyse unter Abspaltung der Sulfo- und Estergruppe erlitten, in verdünnten Lösungen aber anscheinend nur die Estergruppe leicht hydrolytisch abspalten. Es lag nahe, den Einfluß eines höhermolekularen Alkylrestes in den Ester-N-sulfonsäuren zu studieren, um festzustellen, ob diese Körper gegenüber hydrolysierenden Ein-

wirkungen widerstandsfähiger sind, was auf Grund des sonstigen Verhaltens der Ester höhermolekularer Alkohole anzunehmen war.

In glatter Reaktion wurde durch Erhitzen im Vakuum auf 150—160° p-Toluolsulfonglycin mit den primären Alkoholen C_{12} — C_{18} (letztere im geringen Überschuß) zu den entsprechenden p-Toluolsulfonglycinestern (IX—XII) umgesetzt

IX $C_7H_7SO_2.NH.CH_2.COO.C_{12}H_{25}$

X $C_7H_7SO_2.NH.CH_2.COO.C_{14}H_{29}$

XI $C_7H_7SO_2.NH.CH_2.COO.C_{16}H_{33}$

XII $C_7H_7SO_2.NH.CH_2.COO.C_{18}H_{37}$

Diese Ester, die alle wohl kristallisieren, wurden nunmehr der Chlorsulfonsäurespaltung unterworfen. Hierbei fand ich, daß der p-Toluolsulfonglycindodecyl- (IX) und -tetradecylester (X) mit Chlorsulfonsäure die gewöhnliche Spaltung erlitten und die Glycindodecylester-N-sulfonsäure (XIII) und Glycintetradecylester-N-sulfonsäure (XIV) sich bildeten. Der p-Toluolsulfonglycinhexadecylester (XI) reagierte mit Chlorsulfonsäure aber nicht im üblichen Sinne, vielmehr war hier ein Produkt (XV) zu fassen, dessen nähere Untersuchung ergab, daß die Chlorsulfonsäure nicht spaltend, sondern sulfurierend gewirkt hatte.

$$C_7H_7SO_2NH.CH_2COOC_{12}H_{25} \xrightarrow{HSO_3Cl} C_7H_7SO_2Cl + HSO_3.NH.CH_2.COOC_{12}H_{25} \text{ (XIII)}$$

$$C_7H_7SO_2NH.CH_2.XOOC_{14}H_{29} \xrightarrow{HSO_3Cl} C_7H_7SO_2Cl + HSO_3NH.CH_2.COOC_{14}H_{29} \text{ (XIV)}$$

$$C_7H_7SO_2NH.CH_2.COOC_{16}H_{33} \xrightarrow{HSO_3Cl}$$

XV

$$HSO_3.C_7H_6.SO_2.NH.CH_2.COOC_{16}H_{33}$$

Analoge Spaltungsversuche mit den vollkommen gleichartig dargestellten Estern des Benzolsulfonglycins, des m-Nitrobenzolsulfonglycins und des 2-Tetralinsulfonglycins führten zu

dem selben Resultat, nämlich die Dodecyl- und Tetradecylester wurden wie gewöhnlich gespalten, während die Hexadecylesterverbindungen keine Spaltung unter Bildung von Sulfonsäurechlorid erkennen ließen. Es zeigt sich somit, daß von den Hexadecylesterverbindungen ab, ganz im Gegensatz zu den höheren N-alkylierten Arylsulfonsäureamiden, der Methode Chlorsulfonsäurespaltung eine Grenze gesetzt ist, die offenbar durch den Einfluß der langen Kohlenstoffkette hervorgerufen wird. Die Chlorsulfonsäure vermag hier die Arylsulfongruppe nicht mehr als Chlorid abzuspalten, sondern sie gibt in verwickelter Reaktion mit den Esterverbindungen Sulfurierungsprodukte, deren Aufarbeitung zu einheitlichen Körpern nicht ganz einfach ist. Die hier erhaltenen Glycin-dodecyl- und -tetradecyl-estersulfonsäuren (XIII u. XIV) sind in Wasser lösliche Produkte, die selbst bei längerem Erwärmen keine Hydrolyse unter Abspaltung der Sulfo- oder Estergruppe erleiden. Die wässrigen Lösungen dieser Säuren bzw. ihrer Salze sind stark schäumend und können als textiltechnisch brauchbar bezeichnet werden.

IV. Sulfoessigsäureesterverbindungen.

Vorarbeiten von G. Schroeter und Mitarbeitern haben ergeben, daß die wasserfreie Essigsulfonsäure bei gelindem Erwärmen mit Alkoholen ohne weiteren Zusatz Essigestersulfonsäuren liefern von der allgemeinen Form:

$$HO_3S.CH_2.COOR.$$

Ich unternahm es daher, diese Methode im Sinne meines Themas zunächst auf die höheren primären Alkohole anzuwenden. Durch kürzeres oder längeres Erwärmen der Essigsulfonsäure mit den Alkoholen auf Temperaturen bis zu 100° wurden von den Carboxylestersäuren der Essigsulfonsäure außer den im hiesigen Institut bereits eingehend untersuchten Methyl- und Äthylestern (XVI u. XVII) die Heptyl- (XVIII), Dodecyl- (XIX), Hexadecyl- (XX) und Ricinol-estersulfonsäuren (XXI) dargestellt.

XVI
$HSO_3.CH_2.COOCH_3$

XVII
$HSO_3.CH_2COOC_2H_5$

XVIII
$HSO_3.CH_2.COOC_7H_{15}$

XIX
$HSO_3.CH_2.COOC_{12}H_{25}$

XX
$HSO_3.CH_2.COOC_{16}H_{33}$

XXI
$(HSO_3.CH_2.COO)_2.C_{18}H_{34}$

Alle diese freien Estersäuren sind im Wasser gut löslich, ihre Alkali- und Calciumsalze ebenfalls, schwerer löslich sind die Bariumsalze der höheren Esterverbindungen.

Die Patentliteratur weist zwei Wege auf, die es ermöglichen, zu den gleichen Esterverbindungen zu gelangen, erstens durch Umsetzung des Natriumsalzes der Sulfonessigsäure mit den Alkoholen bei Temperaturen von 200° und langes Erhitzen im Stickstoffstrom zur Entfernung des Reaktionswassers[3]), zweitens durch Veresterung der Alkohole mit überschüssigem Chloracetylchlorid und anschließendes, langes Kochen mit Natriumsulfit zur Einführung der Sulfonsäuregruppe in den gebildeten Ester.[4]) Wie ein Vergleich lehrt, können aber beide Methoden, was den Zeit- und Materialaufwand anbetrifft, keineswegs mit dem hier gefundenen einfachen Herstellungsgang in Wettbewerb treten.

In dem zweiwertigen Ricinolalkohol ist nun — außer der primären Alkoholgruppe — eine sekundäre Alkoholgruppe vorhanden, welche anscheinend gleich schnell durch die Sulfoessigsäure verestert wird wie die primäre Alkoholgruppe. Um aber Einsicht über die Beständigkeit von Carboxylester der Sulfoessigsäure mit sekundären Alkoholen zu gewinnen, wurde als Modellversuch die Veresterung der Sulfoessigsäure mit dem einfachsten sekundären Alkohol, dem Isopropylalkohol, untersucht. Die Essigestersulfonsäuren von primären Alkoholen sind ziemlich h i t z e b e s t ä n d i g, von den sekundären Alkoholen war zu erwarten, daß sie in der Hitze leichter in freie Sulfoessigsäure und Olefine zerfallen.

Der Isopropylalkohol verestert sich mit Sulfoessigsäure glatt unter den gleichen Bedingungen wie die primären Alkohole. Die Vollständigkeit der Veresterung ließ sich in üblicher Weise durch Titrationsproben verfolgen und nach dem Abdestillieren des überschüssig angewandten Isopropylalkohols unter vermindertem Druck, blieb die Essigisopropylestersulfonsäure (XXII) als dickflüssiges Öl zurück, aus dem das Bariumsalz der Estersulfonsäure in kristallisierter Form gewinnbar war:

XXII

$$(CH_3)_2CH.OCO.CH_2SO_3H$$

Wurde nun noch etwas wasserhaltige Sulfoessigsäure für die Veresterung verwendet und der Isopropylalkohol und das

[3]) F.P. 716 605
[4]) F.P. 735 211

Reaktionswasser nach der Veresterung nur unvollständig im Vakuum entfernt, so destillierte beim weiteren Erwärmen dieser wasser- und alkoholhaltigen Isopropylsulfonsäure auf 85—100° eine Flüssigkeit ab, die sich als Isopropyläther — $(CH_3)_2.CH.O.CH.(CH_3)_2$ (Kp = 69°) — erwies, während freie Sulfoessigsäure zurückblieb. Diese Ätherbildung ist in zweierlei Hinsicht merkwürdig. Erstens deshalb, weil sich hier Äther aus Carboxylester bildet, während bei der gewöhnlichen Ätherbildung als Zwischenprodukte Alkylschwefelsäuren oder Sulfonsäurealkylester auftreten. Man kann vielleicht annehmen, daß die im Molekül der Essigisopropylestersulfonsäure vorhandene Sulfogruppe bei der Ätherbildung eine Rolle spielt etwa derart, daß sich als Zwischenprodukt eine additionelle Verbindung der Sulfogruppe der Estersulfonsäure mit Isopropylalkohol bildet, welche nach folgendem Schema zur Ätherbildung führt:

$$(CH_3)_2CH.O.CO.CH_2.SO_3H.HO.CH.(CH_3)_2 \longrightarrow HO.CO.CH_2.SO_3H + (CH_3)_2.CH.O.CH.(CH_3)_2$$

Zweitens ist bemerkenswert, daß die Temperatur dieser Ätherbildung unter 100° liegt, während für die gewöhnliche Ätherbildung bekanntlich 140° die optimale Reaktionstemperatur ist[5]).

Wurde eine möglichst weitgehend entwässerte Sulfoessigsäure (2—4 % H_2O enthaltend) zur Veresterung mit Isopropylalkohol angewandt und wurde insbesondere die gebildete Essigisopropylestersulfonsäure nach der Reaktion möglichst weitgehend von überschüssigem Isopropylalkohol und gebildetem Reaktionswasser im Vakuum befreit, so trat beim Erwärmen auf über 100° keine oder nur geringe Ätherbildung ein, sondern wie a priori erwartet wurde vollständiger Zerfall der Estersulfonsäure in freie Sulfoessigsäure und Propylen:

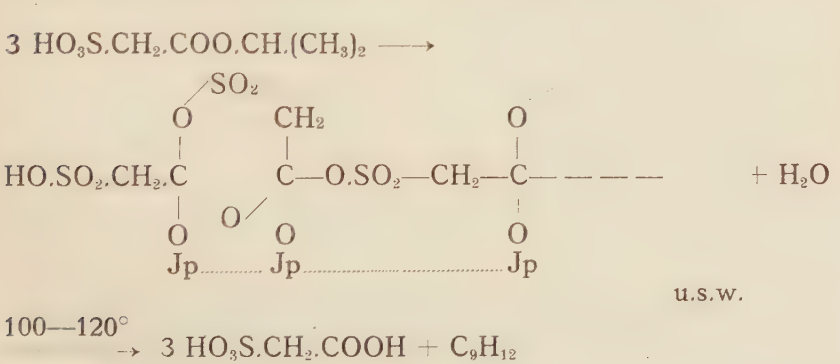
$$(CH_3)_2.CH.O.CO.CH_2.SO_3H = CH_3.CH=CH_2 + HO.CO.CH_2.SO_3H$$

Wird aber die Essigisopropylestersulfonsäure nicht sofort auf 100° erwärmt, sondern längere Zeit auf eine Temperatur von 85—90° gehalten, und zwar so, daß noch keine beträchtliche Gasentwicklung und keine sich titrimetrisch stark bemerkbar machende Veränderung der Estersulfonsäure auftritt, so geht doch während dieser Zeit, die ich als „Induktionsperiode" bezeichnen möchte, eine Umwandlung vor sich; denn

[5]) B.41, II, 1921 — A. 418, 161

wird die so „induzierte" Estersulfonsäure einige Zeit auf 105 bis 135° erwärmt, so tritt in der homogenen Masse eine Scheidung in zwei Schichten ein, wovon die untere freie — beim Erkalten kristallisierende — Sulsoessigsäure ist und die obere aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, die als Glieder einer Kette C_6H_{12}, C_9H_{18}, $C_{12}H_{24}$, $C_{15}H_{30}$, $C_{18}H_{36}$ identifiziert werden konnte. Der Vorgang dieser Umwandlung der Essigisopropylestersulfonsäure ist bei vorsichtiger Arbeitsweise quantitativ. Öfters erhält man sogar mehr dieser Propylene als der Menge der anfangs entstandenen Essigisopropylestersulfonsäure entspricht. Dies ist so zu erklären: Es bleibt noch eine gewisse Menge Isopropylalkohol in der rohen Essigisopropylestersulfonsäure zurück und dieser überschüssige Alkohol wird dann von der zurückgebildeten Sulfoessigsäure wieder verestert und weiter umgesetzt wie vorerwähnt. — Zur Erklärung der Umwandlung der Estersulfonsäure nehme ich an, daß während der notwendigen „Induktionsperiode" eine Kondensation mehrerer Moleküle der Essigisopropylestersulfonsäure stattfindet unter Bildung eines Molekülkondensates, in welchem mehrere Isopropylreste einander genähert sind. Wird nun die Temperatur der „Induktionsperiode" überschritten, so tritt Zerfall dieses Gebildes ein in freie Sulfoessigsäure und polymere Propylene. Beim Lösen der „induzierten" Estersäure in Wasser spaltet sich das gebildete Molekülkondensat wieder auf zu freier Essigisopropylestersulfonsäure, so daß eine wesentliche Titerveränderung gegenüber dem Zustande vor der Induktion nicht festzustellen ist.

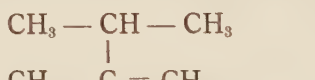
Schematisch ist der vorbeschriebene Reaktionsmechanismus etwa folgendermaßen zu formulieren (Ip = Isopropylrest $(CH_3)_2CH$—)



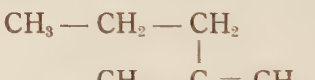
Über polymere Propylene findet man im Gegensatz zu den polymeren Isobutylenen in der älteren Literatur keine exakten Angaben. Erst in den letzten Jahren sind Arbeiten über die Bildung polymerer Propylene insbesondere aus Propan und mono-Propylen durch Zersetzung bei hohen Temperaturen erschienen[6]). Über die erzielten Ausbeuten und die Struktur der erhaltenen Körper sind aber auch in diesen neueren Arbeiten die Angaben noch dürftig.

Für den Aufbau und besonders für die Verkettung der Kohlenstoffatome der hier gefundenen Kohlenwasserstoffe sind theoretisch viele Möglichkeiten vorhanden, selbst wenn man die Annahme macht, daß die Verkettung nur unter Wanderung des im Propylen tertiär gebundenen Wasserstoffatomes zustande kommt. Für die Verkettung zweier Moleküle Propylen[7]) sind so möglich:

C_6H_{12}



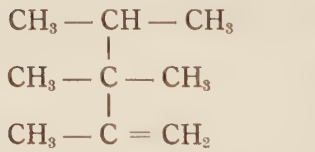
Δ', $\alpha\beta$ — Dimethylbuten



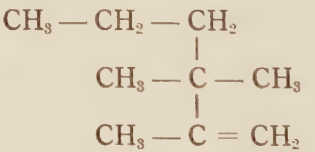
Δ', α — Methylpentylen

für 3 Moleküle Propylen:

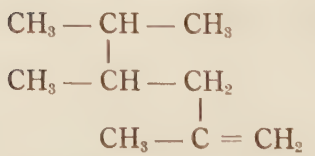
C_9H_{18}



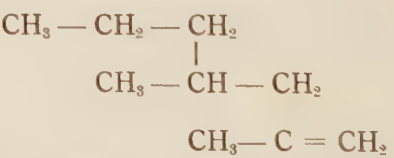
Δ', α, $\beta\beta$, γ — Tetramethylpentylen



Δ', α, $\beta\beta$ — Trimethylhexylen



Δ', α, γ, δ — Trimethylhexylen



Δ', α, γ — Dimethylheptylen

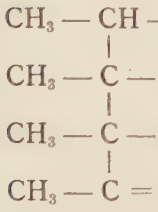
---

[6]) C. 1936, I, 434, C. 1936, I, 1709, C. 1936, II, 2016

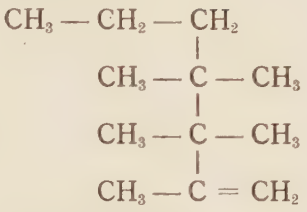
[7]) Substanzen der Formel C_6H_{12}, also aus 2 Mol. Propylen gebildet, treten in verhältnismäßig geringer Menge auf, jedoch ist ihre Bildung stets nachweisbar

für 4 Moleküle Propylen:

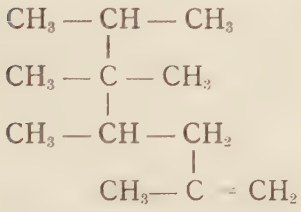
$C_{12}H_{24}$



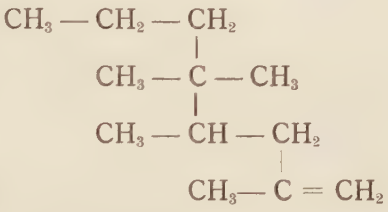
Δ′, α, ββ, γγ, δ —
Hexamethylhexylen



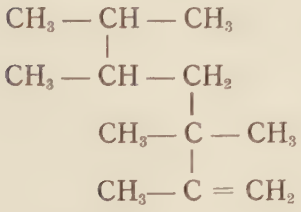
Δ′, α, ββ, γγ —
Pentamethylheptylen



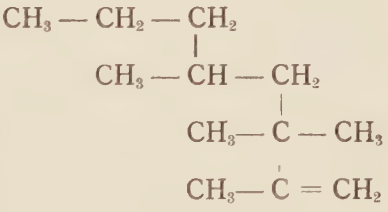
Δ′, α, γ, δδ, ε —
Pentamethylheptylen



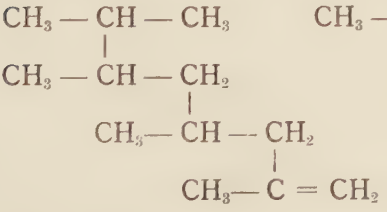
Δ′, α, γ, δδ —
Tetramethyloctylen



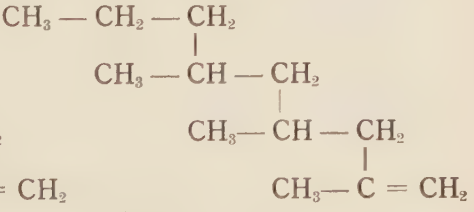
Δ′, α, ββ, δ, ε —
Pentamethylheptylen



Δ′, α, ββ, δ —
Tetramethyloctylen



Δ′, α, γ, ε, η —
Tetramethyloctylen



Δ′, α, γ, ε —
Trimethylnonylen

u.s.w.

Man ersieht schon aus dieser Aufstellung, daß die möglichen Strukturen dieser Kohlenwasserstoffe zahlreiche sein können.

Aus dem Gemisch der nach obigem Verfahren aus der induzierten Essigisopropylestersulfonsäure bei Temperaturen über 100° quantitativ erhaltenen polymeren Propylene konnte ich nun durch fraktionierte Destillation im Vakuum folgende anscheinend einheitliche Kohlenwasserstoffe erhalten:[8])

Fraktion: I.) $Kp_{15} = 36°$ II.) $Kp_{15} = 76°$
III.) $Kp_{15} = 92°$ IV.) $Kp_{15} = 115°$
V.) $Kp_{15} = 136°$ VI.) $Kp_{0,1} = 130—155°$

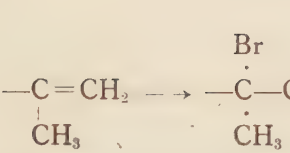
Durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode in Benzol und durch die Titration mit Brom in kaltem Chloroform konnten die Fraktionen als Glieder einer Kette C_nH_{6n} nämlich als C_9H_{18}, $C_{12}H_{24}$, $C_{15}H_{30}$, $C_{18}H_{36}$ identifiziert werden. Die Fraktion $Kp_{15} = 76°$ und $Kp_{15} = 92°$ erwiesen sich auf Grund der angeführten Bestimmungen als Isomere. Die Fraktion VI.) $Kp_{0,1} = 130—155°$, die auf Grund ihrer geringen Ausbeute keine Fassung eines einheitlichen Destillationsgutes ermöglichte, besteht voraussichtlich aus einem Gemisch noch höherer Kohlenwasserstoffe, in dem wahrscheinlich isomere Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{18}H_{36}$ und solche der Formel $C_{21}H_{42}$ sich vorfinden.

Zur ersten Einsicht in den Aufbau der Kohlenwasserstoffe wurde versucht, an die Doppelbindung Bromwasserstoff anzulagern, um die Bromide über die Acetatverbindung in Alkohole umzuwandeln. Die in der Kälte mit Bromwasserstoff behandelten Kohlenwasserstoffe C_9H_{18} und $C_{12}H_{24}$ wurden nach Aufnahme der theoretisch erforderlichen Menge im Einschmelzrohr zuerst bei gewöhnlicher, dann aber bei Temperaturen bis zu 60° gehalten und nach Vollendung der Reaktion durch Destillation gereinigt. Brombestimmungen ergaben, daß mono-Bromide gebildet waren. Ihre Umsetzung zum Acetat und anschließende Verseifung führte aber zu keinem Erfolg, denn es konnten nur olefinische Kohlenwasserstoffe als Endprodukte wieder gewonnen werden.

Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß sich der Bromwasserstoff mit dem Bromatom an das tertiäre C-Atom anlagert:

---

[8]) eine niedrigsiedende Fraktion C_6H_{12} war nur in geringer Menge zu erhalten.



also tertiäre Bromide entstehen, die bekanntlich leicht Bromwasserstoff abspalten.

Zur Aufklärung der wahren Struktur dieser Kohlenwasserstoffe wird es nötig sein, sie der Ozonspaltung zu unterwerfen, um über diesen Weg zu charakteristischen Verbindungen zu gelangen, die Rückschlüsse auf den Aufbau dieser Olefine gestatten. Von dieser immerhin einige Zeit bedingenden Untersuchung sah ich aber im Augenblick ab, da mich vorerst die Frage interessierte, ob der Mechanismus der Umwandlung des Isopropylrestes in der Essigisopropylestersulfonsäure spezifisch für die Sulfoessigsäure ist.

Daß aromatische Carbonsulfosäuren mit niedermolekularen Alkoholen direkt Carbonsäureestersulfonsäuren liefern können, haben Wegscheider und Furcht[9]) für den Methyl- und Äthylester der Benzoësulfonsäuren nachgewiesen, obschon sie dieses Verfahren als Darstellungsmethode für die sogenannten „β-Sulfobenzoësäureester" anscheinend nicht empfehlen. Immerhin bot mir diese Literaturangabe Anlaß, das Verhalten der Benzoë-p-sulfonsäure (XXIII) gegen höhere und sekundäre Alkohole zu prüfen. Ich erhielt wie erwartet durch Erwärmen von Benzoë-p-sulfonsäure mit Cetylalkohol Benzoëcetylester-p-sulfonsäure (XXIV), mit Isopropylalkohol Benzoëisopropylester-p-sulfonsäure (XXV). Die Benzoëcetylestersulfonsäure (XXIV) ist ein ziemlich beständige Säure, die beim Kochen mit Wasser ganz im Gegensatz zur Methyl- und Äthylestersäure kaum Hydrolyse erleidet. Ihre Salze sind aber ziemlich schwer löslich und ihre dispergierende Wirkung scheint mir hinter anderen in dieser Arbeit beschriebenen Körpern erheblich zurückzubleiben.

XXIII
$HSO_3.C_6H_4.COOH$

XXIV
$HSO_3.C_6H_4.COO.C_{16}H_{33}$

XXV
$HSO_3.C_6H_4.COOC_3H_7$

Es interessierte mich nun besonders zu erfahren, ob die ganz analog der Sulfoessigsäureverbindung dargestellte p-

[9]) M.H.23, 1131.

Benzoëisopropylestersulfonsäure — $HSO_3.C_6H_4.COOC_3H_7$ — beim Erwärmen ähnliche Umwandlungen erleidet wie der Sulfoessigsäureisopropylester (XXII). Gleiche und auch abgewandelte Temperatur-Zeit-Bedingungen ergaben aber hier keine Bildung von ungesättigten flüssigen Kohlenwasserstoffen. Beim Erwärmen der Estersulfonsäure auf eine Temperatur von 90—100° tritt Zerfall ein und es entweicht fortlaufend Propylen, während freie p-Benzoësulfonsäure zurückgebildet wird. Diese Beobachtung macht wahrscheinlich, daß dieser interessante Chemismus der Umwandlung des Isopropylrestes in polymere Propylene für die Estersäuren aus Sulfoessigsäure specifisch ist.

Diese letzteren Ergebnisse meiner Arbeit über die Essigisopropylestersulfonsäure haben somit einen Weg gewiesen je nach den Versuchsbedingungen Propylen oder Isopropyläther oder ungesättigte höhermolekulare Kohlenwasserstofföle unter gelinden Temperaturbedingungen und steter Regenerierung des Ausgangsproduktes darzustellen. Von diesen Produkten haben gerade die ungesättigten Kohlenwasserstoffe heute in der Treibstoffindustrie Bedeutung erlangt, nachdem man erkannt hat, daß sie wirksame Zusatzmittel für hochzündende Kraftstoffe sind.

Als wahrscheinlich kann angenommen werden, daß andere sekundäre Alkohole der acyclischen und vielleicht auch der alicyclischen Reihe als Esterverbindungen der Sulfoessigsäure unter gleichen Versuchsbedingungen Neigung zur Bildung von Polymerisationsprodukten zeigen und Körper ergeben werden, deren nähere Untersuchung sicherlich wissenschaftlich und technisch sich verlohnt.

Experimenteller Teil.

Anordnung:

Seite

A. Darstellung von Sulfamidsäure.
- I. aus Benzolsulfamid 21
- II. aus m-NO_2-Benzolsulfamid 21
- III. aus 2-Tetralinsulfamid 22

B. Darstellung von N-monoalkylierten Sulfamidsäuren.
- I. Darstellung höhermolekularer Alkylbromide.
  - 1. Dodecylbromid 23
  - 2. Tetradecylbromid 23
  - 3. Hexadecylbromid 23
  - 4. Octadecylbromid 24
- II. Darstellung der höhermolekularen Arylsulfonalkylamide.
  - 1. p-Toluolsulfon-N-dodecylamid 24
  - 2. p-Toluolsulfon-N-tetradecylamid 24
  - 3. p-Toluolsulfon-N-hexadecylamid 24
  - 4. p-Toluolsulfon-N-octadecylamid 25
- III. Chlorsulfonsäurespaltung der höhermolekularen Arylsulfon-N-alkylamide.
  - 1. Dodecylsulfamidsäure 25
  - 2. Tetradecylsulfamidsäure 26
  - 3. Hexadecylsulfamidsäure 26
  - 4. Octadecylsulfamidsäure 27

C. Darstellung von höhermolekularen Glycinester-N-Sulfonsäuren.
- I. Darstellung von Arylsulfonglycinen.
  - 1. Benzolsulfonglycin 27
  - 2. m-NO_2-Benzolsulfonglycin 28
  - 3. 2-Tetralinsulfonglycin 28
- II. Darstellung höhermolekularer Arylsulfonglycinester.
  - 1. p-Toluolsulfonglycindodecylester 29
  - 2. p-Toluolsulfonglycintetradecylester 29
  - 3. p-Toluolsulfonglycinhexadecylester 29
  - 4. Benzolsulfonglycindecylester 30
  - 5. Benzolsulfonglycinhexadecylester 30
  - 6. Benzolsulfonglycinoctadecylester 30
  - 7. m-NO_2-Benzolsulfonglycinhexadecylester 30
- III. Verhalten der höhermolekularen Arylsulfonglycinester gegen Chlorsulfonsäure.
  - 1. Glycindecylestersulfonsäure 31
  - 2. Glycindodecylestersulfonsäure 31

Seite

3. Glycintetradecylestersulfonsäure 32
4. Sulfurierungsprodukt der Arylsulfonglycinhexadecylesterverbindung 32

D. Sulfoessigsäurecarbonester.

I. Darstellung von Sulfoessigsäure 33

II. Veresterungsprodukte der Sulfoessigsäure
1. mit Heptylalkohol 34
2. „ Dodecyalkohol 34
3. „ Hexadecylalkohol 34
4. „ Ricinolalkohol 35
5. „ sek. Isopropylalkohl 35

III. Umwandlungsprodukte der Essigisopropylestersulfonsäure.
1. Propylenbildung 36
2. Isopropylätherbildung 37
3. Darstellung polymerer Propylene 37

E. Benzoëestersulfonsäure.

1. p-Benzoëhexadecylestersulfonsäure 39
2. p-Benzoëisopropylestersulfonsäure 40

Experimenteller Teil.

A. Darstellung von Sulfamidsäure.

I. Spaltung von Benzolsulfamid mit Chlorsulfonsäure.

3,15 g Benzolsulfamid (20 MM) wurden allmählich in 3 g Chlorsulfonsäure bei Zimmertemperatur eingetragen. Dann wurde etwa 2 Stunden auf 60° erwärmt. Das Gesamtprodukt wurde auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und der Rückstand erst mit Chloroform, dann mit Äther gewaschen. Erhaltene Sulfamidsäure: 1,96 g.

0,1455 g Subst. verbrauchten 15,2 ccm n/10-NaOH
Ber. für NH_2SO_3H Mol = 97; gef. Mol = 95,7.

Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit gasförmigem Ammoniak durchströmt. Das im Filtrat sich befindende Benzolsulfochlorid fiel als Benzolsulfamid aus und konnte abgesaugt werden. Rückgewonnenes Amid: 2,9 g. Schmp. 153°.

II. Sulfamidsäure aus m-Nitro-benzol-sulfamid.

1. Darstellung von m-Nitrobenzolsulfochlorid.

4,5 g m-Nitrobenzolsulfonsaures Natrium (20 MM), die vorher aus Wasser 1 : 3 umkristallisiert und mit Kochsalz ausgefällt worden waren, wurden mit 4 g Phosphorpentachlorid chloriert. Die Reaktion wird durch zweistündiges Erwärmen des Gesamtproduktes auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das verflüssigte Endprodukt wird in Eiswasser gegossen und erstarrt nach kräftigem Schütteln kristallin.
Ausbeute: 4,25 g = 90 % der Theorie.
Schmp.: 58°.

2. Darstellung von m-Nitrobenzolsulfamid.

4 g m-Nitrobenzolsulfochlorid wurden durch Verreiben mit 12%-igem Ammoniakwasser und ½-stündigem Erwärmen in das

Amid übergeführt. Ausbeute: 3,2 g = 94 % der Theorie. Das trockne Produkt zeigt nach dem Umkristallisieren aus 50%-igem Alkohol den Schmp. 168°.

3. Spaltung des m-Nitrobenzolsulfamids mit Chlorsulfonsäure.

1 g m-Nitrobenzolsulfamid (5 MM) wurde allmählich unter Rühren in 3,5 g Chlorsulfonsäure eingetragen. Die klare Lösung wurde nunmehr 4 Stunden auf 55—60° erwärmt. Im Laufe dieser Zeit hatte sich die Sulfamidsäure feinkristallin abgeschieden. Sie wurde auf einer Glasfilternutsche abgesaugt und mit Chloroform, Äther und Alkohol gewaschen.

Ausbeute: 0,45 g = 94 % der Theorie.
0,1535 g Substanz brauchten 15,8 ccm n/10-NaOH.
Ber. für NH_2SO_3H Mol 97; gef. Mol 97,5.

Das Filtrat wurde mit Eiswasser gewaschen und aus den abgetrennten, getrockneten organischen Lösungsmitteln letztere abdestilliert. Der Rückstand etwa 1 g zeigte den für das m-Nitrobenzolsulfochlorid charakteristischen Schmp. 58°.

III. Sulfamidsäure aus 2-Tetralinsulfamid.

2,1 g 2-Tetralinsulfamid (10 MM) wurden allmählich unter Rühren in 2,5 g Chlorsulfonsäure eingetragen. Das Tetralinsulfamid löste sich klar darin auf. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 60—80° war das Reaktionsprodukt dickölig geworden. Zur Entfernung der überschüssig angewandten Chlorsulfonsäure und des entstandenen Tetralinsulfochlorids wurde das Öl wiederholt mit kleinen Mengen eines Gemisches von Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff (2 : 1) durchgearbeitet und das Lösungsmittelgemisch abgegossen und vereinigt. Nach wiederholter derartiger Behandlung wurde das in Eis gestellte und mit einer Mischung von trocknem Äther und absol. Alkohol verriebene Öl kristallin und absaugbar. Sulfamidsäure Ausbeute:

0,48 g = 50 % der Theorie.
0,0865 g Subst. verbrauchten 9,0 ccm n/10-NaOH.
Ber. für NH_2-SO_3H Mol = 97; gef. Mol. = 96.

Das Filtrat der organischen Lösungsmittel wurde in üblicher Weise auf 2-Tetralinsulfochlorid aufgearbeitet.

B. Darstellung von N-monoalkylierten Sulfamidsäuren.

I. Darstellung höhermolekularer Alkylbromide.

1. Dodecylbromid.

5,6 g Dodecylalkohol (30 MM) wurden bei 140° mit Bromwasserstoff behandelt, welcher aus Brom und Tetralin entwickelt und durch Leiten über lockeres Anthracen gereinigt wurde. Nach Aufnahme der theoretisch berechneten Menge Bromwasserstoff und nach Waschen mit Wasser wurde das Reaktionsprodukt zwecks Reinigung der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Das farblose flüssige Dodecylbromid zeigt einen $Kp_{0,25} = 132°$.

Ausbeute: 6,5 g = 96 % der Theorie.

0,1500 g Subst. verbrauchten nach der Verseifung 6 ccm n/10-$AgNO_3$.

Ber. für $C_{12}H_{25}Br$ 32,12 % Br. Gef. 32,0 % Br.

2. Tetradecylbromid.

4,28 g Tetradecylalkohol (20 MM) wurden bei 140° wie im vorigen Versuch mit Bromwasserstoff behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde zwecks Reinigung im Hochvakuum destilliert.

$Kp_{0,8} = 155°$. Ausbeute: quantitativ.

0,255 g Subst. verbrauchten nach der Verseifung 9,13 ccm n/10-$AgNO_3$.

Ber. für $C_{14}H_{29}Br$ 28,88 % Br. Gef. 28,60 % Br.

3. Cetylbromid.

12,1 g Cetylalkohol (1/20 M), Schmp. 50°, wurden bei 140° mit Bromwasserstoff behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde der Destillation im Hochvakuum unterworfen. $Kp_{0,1} = 155°$, Schmp. 15°.

Erhaltenes Reinprodukt = 15 g, d. h. die Ausbeute ist quantitativ.

0,309 g Subst. verbrauchten nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge 9,9 ccm n/10-$AgNO_3$.

Ber. für $C_{16}H_{33}Br$ (M = 305). 25,9 % Br.; gef. 25,63 % Br.

4. Octadecylbromid.

13,5 g Octadecylalkohol ($Kp_{0,2} = 176°$) wurden bei einer Temperatur von 130—140° mit Bromwasserstoff behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Das Bromid geht über bei einem $Kp_{0,1} = 182°$. Es zeigt einen Schmelzp. von 32°. Es ist sehr gut umkristallisierbar aus Alkohol oder Petroläther.

Ausbeute: 16 g = 16,6 theor.

0,085 g Subst. verbrauchten nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Titration des entstandenen Kaliumbromids 2,55 ccm n/10-$AgNO_3$

Ber. für $C_{18}H_{37}Br$ (Mol = 333) 24,1 % Br.; gef. 24,0 % Br.

II. Darstellung höhermolekularer Arylsulfonalkylamide.

1. p-Toluolsulfon-N-dodecylamid.

2,5 g Dodecylbromid (10 MM) wurden mit 2,1 g p-Toluolsulfamidkalium (10 MM) homogen vermischt und im Ölbad auf 160° etwa 3½ Stunden erwärmt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde dann im Mörser tüchtig mit Wasser zerrieben, um das entstandene Kaliumbromid zu entfernen. Das p-Toluolsulfon-N-dodecylamid wurde abgesaugt und aus Alkohol 1 : 3 umkristallisiert. Schmp. 68°.

Ausbeute: 3,34 g = 98,5 % der Theorie. Die Titration des wässrigen Filtrats auf Brom (BrK) ergab einen Verbrauch von 98 ccm n/10-$AgNO_3$.

2. p-Toluolsulfon-N-tetradecylamid.

2,76 g Tetradecylbromid und 2,1 g p-Toluolsulfamidkalium (10 MM) wurden homogen vermischt und im Ölbad etwa 4 Stunden auf 160° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde im Mörser mit Wasser zerrieben und abgesaugt. Das auf 100 ccm aufgefüllte Filtrat (BrK) verbrauchte zur Bromtitration 96 ccm n/10-$AgNO_3$. Das aus Alkohol (1 : 3) umkristallisierte p-Toluolsulfon-N-tetradecylamid zeigte einen Schmp.: 76°.

Ausbeute: 3,55 = 97 % der Theorie.

3. p-Toluolsulfon-N-hexadecylamid.

2,1 g Kaliumsalz des p-Toluolsulfamids (10 MM) wurden mit 3,2 g Cetylbromid (10 MM + 5 % Überschuß) etwa 3 Stunden

auf 160° erwärmt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde im Mörser mit Wasser zerrieben und abgesaugt. Das im Filtrat gelöste Kaliumbromid wurde titiert. 100 ccm verbrauchten 97 ccm n/10-$AgNO_3$-Lsg., d. h. die Umsetzung ist praktisch quantitativ. Zur Entfernung des überschüssig angewandten Cetylbromids wurde das Gesamtprodukt mit kaltem Petroläther behandelt, worin das Bromid äußerst leicht löslich ist. Das aus Alkohol umkristallisierte p-Toluolsulfon-N-cetylamid (nadelförmige Kristalle) zeigt einen Schmp. 83°. Ausbeute an Reinprodukt: 3,55 g = 90 % der Theorie.

4. p-Toluolsulfon-N-octadecylamid.

2,1 g p-Toluolsulfamidkalium (10 MM) wurden mit 4 g Octadecylbromid (10 MM + 20 % Überschuß) rund 3 Stunden auf 140—150° erwärmt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde dann in einem Mörser mit Wasser verrieben und abgesaugt. Zur Entfernung des überschüssig angewandten Octadecylbromids wurde das Produkt aus Ligroin umkristallisiert, worin das Bromid sehr leicht löslich ist. Schmp. 87°.

Ausbeute: 4 g, theor. 4,2 g.

Schwefelbest. 0,1532 g ergaben 0,0906 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_7SO_2.NH.C_{18}H_{37}$ (M = 422) 7,56 % S, gef. 7,86 % S.

III. Chlorsulfonsäurespaltung der höhermolekularen Arylsulfon-N-alkylamide.

1. Dodecylsulfamidsäure.

1,7 g p-Toluolsulfon-N-dodecylamid (5 MM) wurden unter Eiskühlung in 1 g Chlorsulfonsäure allmählich eingetragen. Es trat glatte Lösung ein. Dann wurde die Temperatur langsam bis auf 65° gesteigert und das Produkt 4 Stunden dabei belassen. Am Schluß war das Reaktionsprodukt kristallinisch erstarrt. Mit 5 ccm eines Gemisches von Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff wurde verrieben und die entstandene Dodecylsulfamidsäure abgesaugt, mit Äther nachgewaschen. Aus 50%-igem Alkohol umkristallisiert, kommt die Säure in feinen, fettglänzenden Blättchen heraus. Ausbeute: 1,25 g = 95 % der Theorie. 0,2772 g Subst. verbrauchten 10,4 ccm n/10-NaOH.

Ber. für $C_{12}H_{25}.NH\text{-}SO_3H$ Mol. = 265; gef. Mol. = 265,5.

Die Säure ist in Wasser leicht löslich.

Das Chloroform-Tetrachlorkohlenstofffiltrat wurde mit Wasser

gewaschen, getrocknet und im Vakuum zur Trockne gebracht. Rückstand: p-Toluol-sulfochlorid = 0,85 g. Schmp. 66° (69°).

2. Tetradecylsulfamidsäure.

1,83 g p-Toluolsulfon-N-tetradecylamid (5 MM) wurden unter Eiskühlung in 1 g Chlorsulfonsäure allmählich unter Rühren eingetragen. Bei Handtemperatur war alles in Lösung gegangen. Es wurde nun 4 Stunden auf 60° erwärmt. Die Tetradecylsulfamidsäure hatte sich im Laufe dieser Zeit feinkristallin abgeschieden. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit einem Gemisch Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff verrieben und auf der Glasfilternutsche abgesaugt. Mit trocknem Äther wurde nachgewaschen. Die Säure ist aus 30%-igem Alkohol umkristallisierbar. Ausbeute: 1,2 g = 82 % der Theorie. Die Säure ist in Wasser gut löslich, ihr Natriumsalz löst sich klar in Wasser bei ungefähr 60°.

0,1444 g Subst. verbrauchten 4,9 ccm n/10-NaOH.

Ber. für $C_{14}H_{29}NH\text{-}SO_3H$ Mol = 293; gef. Mol = 294,7.

Das Filtrat der organischen Lösungsmittel wurde in üblicher Weise auf p-Toluolsulfochlorid aufgearbeitet. Erhaltenes Chlorid: 0,72 g, Schmp. 67° (69°).

3. Hexadecylsulfamidsäure.

1,9 g p-Toluolsulfon-N-cetylamid (50 MM) wurden unter Eiskühlung in eine Lösung von 1 g Chlorsulfonsäure und 3 ccm Chloroform allmählich eingetragen. Es trat glatte Lösung ein. Dann wurde 3 Stunden auf 60° erwärmt. Schon nach der ersten halben Stunde trat die kristallinische Abscheidung der Säure ein. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde noch mit 3 ccm Chloroform versetzt und auf der Glasfilternutsche abgesaugt. Mit kaltem Chloroform und dann mit Äther wurde nachgewaschen. Die Säure kristallisiert aus Alkohol in weißen, fettglänzenden Blättchen aus. Ausbeute: 1,54 g = 96 % der Theorie.

0,0822 g Subst. verbrauchten 2,55 ccm n/10-NaOH.

Ber. für $C_{16}H_{33}NH\text{-}SO_3H$ Mol = 321; gef. Mol = 322.

Die freie Säure ebenso wie die von ihr dargestellten Na-, K-, NH_4-Salze sind in Wasser schwer löslich. Das Li-salz ist in Wasser ziemlich löslich. Aus dem Filtrat der organischen Lösungsmittel wurde 0,8 g p-Toluolsulfochlorid erhalten. Schmp. 69°.

4. Octadecylsulfamidsäure.

2,1 g p-Toluolsulfon-N-octadecylamid (50 MM) wurden allmählich bei Zimmertemperatur in eine Lösung von 1 g Chlorsulfonsäure in 3 ccm Chloroform eingetragen. Es trat glatte Lösung ein. Dann wurde die Lösung etwa 3 Stunden bei 70° belassen. Während dieser Zeit hatte sich die Octadecylsulfamidsäure fein kristallinisch abgeschieden. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit kaltem Chloroform verdünnt und auf der Glasfilternutsche abgesaugt. Mit Äther wurde nachgewaschen. Die Octadecylsulfamidsäure wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert. Sie kristallisiert in feinen, fettglänzenden Blättchen aus.
Ausbeute: 1,6 g, theor. 1,74 g.
0,1760 g Subst. verbrauchten 4,9 ccm n/10-NaOH.
Ber. für $C_{18}H_{37}NH\text{-}SO_3H$ Mol=349, gef. Mol=352.
Aus der Chloroformlösung konnte 0,85 g p-Toluolsulfochlorid in bekannter Weise isoliert werden.
Schmp. 68° (69°).

C. Darstellung von höhermolekularen Glycinester-N-sulfonsäuren.

I. Darstellung von Arylsulfonglycin.

1. Benzolsulfonglycin.

4,4 g Benzolsulfamid (20 MM + 40 % Überschuß) Schmp. 153° und 1,9 g Monochloressigsäure (20 MM) wurden in 40 MM 3n-Natronlauge gelöst und am Rückflußkühler 3 Stunden gekocht, bis die Lösung nahezu neutral reagierte, was durch Titration entnommener Pröbchen leicht festzustellen war. Beim Erkalten kristallisierte der größte Teil des überschüssig angewandten Benzolsulfamids aus und ließ sich gut absaugen. Der Rest konnte durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt werden. Insgesamt wurden 1,2 g Benzolsulfamid zurückgewonnen. Schmp. 153°. Durch Zusatz von 10 ccm 2n-Salpetersäure zum Filtrat fiel das Benzolsulfonglycin kristallinisch aus. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester schmolz es bei 165°. Es ist in Äther und Chlorbenzol sehr schwer löslich. Ausbeute an Reinprodukt: 3,65 g = 85 % der Theorie.
0,0615 g Subst. verbrauchten 2,85 ccm n/10-NaOH.
Ber. für $C_6H_5SO_2.NH\text{-}CH_2.COOH$ Mol=215; gef. Mol=215,8.

2. m-Nitrobenzolsulfonglycin.

5,2 g m-Nitrobenzolsulfamid (20 MM + 30 % Überschuß) Schmp. 168° und 1,9 g Monochloressigsäure (20 MM) wurden in 40 MM 3n-Natronlauge gelöst und am Rückflußkühler etwa 4 Stunden gekocht bis die Lösung nahezu neutral reagierte. Beim Erkalten schied sich der größte Teil des überschüssig angewandten m-Nitrobenzolsulfamids aus. Es wurde abgesaugt und getrocknet. Schmp. 165°. Das Filtrat wurde tropfenweise mit conc. Salzsäure versetzt, worauf das m-Nitrobenzolsulfonglycin kristallinisch ausfiel. Es wurde abgesaugt und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde in Natriumcarbonatlösung aufgenommen, eine Trübung von zurückgebliebenem m-Nitrobenzolsulfamid abgesaugt und aus der klaren Lösung das m-Nitrobenzolsulfonglycin mit konz. Salzsäure wieder ausgefällt.

Das abgesaugte und getrocknete Produkt schmolz bei 136°.

Ausbeute: 4,7 g = 90 % der Theorie.

Das m-Nitrobenzolsulfonglycin ist aus Wasser 1 : 3 umkristallisierbar und kommt dabei in metallglänzenden Blättchen heraus.

0,1840 g Subst. verbrauchten 7,1 ccm n/10-NaOH.

Ber. für $NO_2.C_6H_4SO_2.NH\text{-}CH_2COOH$ Mol = 260, gef. Mol = 259.

3. 2-Tetralinsulfonglycin.

15 g 2-Tetralinsulfamid-Natrium (1/20 Mol + 30 % Überschuß) und 2,5 g 2-Tetralinsulfamid und 5,0 g Monochloressigsäure wurden in 25 ccm 2n-Natronlauge gelöst und 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schied sich das überschüssige 2-Tetralinsulfamid aus und wurde abgesaugt. Durch Einleiten von Kohlensäure in das Filtrat wurde noch der Rest des Sulfamids ausgefällt. (Gesamtmenge rückgewonnenen Amids 5,5 g). Das wässrige Filtrat wurde nun unter Eiskühlung salpetersauer gemacht. Das erst ölig fallende 2-Tetralinsulfonglycin erstarrte nach längerem Reiben kristallin und ließ sich dann gut absaugen. Zur Reinigung wurde das Produkt in conc. Ameisensäure heiß gelöst und bei Eistemperatur durch allmähliches Zugeben von Wasser und Reiben zum Auskristallisieren gebracht. Das abgesaugte und im Vakuum getrocknete 2-Tetralinsulfonglycin schmolz bei 106°.

Ausbeute: 13,0 g.

0,1856 g Subst. verbrauchten 6,9 ccm n/10-NaOH.

Ber. für $C_{10}H_{11}SO_2.NH\text{-}CH_2.COOH$ Mol = 269; gef. Mol = 269.

II. Darstellung höhermolekularer Arylsulfonglycinester.

1. p-Toluolsulfonglycindodecylester.

4,6 g Toluolsulfonglycin (5 MM)[10]), Schmp. 147°, wurden in einem Schwanzkolben mit 4,8 g Dodecylalkohol (5 MM + 30 % Überschuß) im Vakuum der Wasserstrahlpumpe rund 3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Danach wurde der überschüssig angewandte Dodecylalkohol abdestilliert und der zurückbleibende Ester aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute an Reinprodukt: 7,2 g, Schmp. 85—86°.

S-Best. des Esters: 0,3492 g ergaben 0,208 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_7H_7SO_2.NH.CH_2.CO_2.C_{12}H_{25}$ S = 8,1 %, gef. 8,2 % (Mol = 397).

2. p-Toluolsulfonglycintetradecylester.

2,3 g p-Toluolsulfonglycin (10 MM), Schmp. 147°, wurden etwa 2 Stunden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf 150° mit 2,78 g Tetradecylalkohol (10 MM + 30 % Überschuß) erhitzt. Danach wurde der überschüssig angewandte Tetradecylalkohol abdestilliert und der zurückbleibende Ester nach dem Erstarren aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 4,25 g = 100 % der Theorie. Schmp. 90°.

S-Best. des Esters: 0,3244 g ergaben 0,1794 g $BaSO_4$.

Ber. f. $C_7H_7SO_2.NH.CH_2.CO_2.C_{14}H_{29}$. S = 7,53 %; gef. S = 7,6 % (Mol = 425).

3. p-Toluolsulfonglycincetylester.

2,3 g p-Toluolsulfonglycin (10 MM) wurden mit 3,6 g Cetylalkohol (10 MM + 50 % Überschuß) rund 2 Stunden auf 150° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe erwärmt. Danach wurde der überschüssig angewandte Cetylalkohol abdestilliert. Rückstand an Esterprodukt: 4,5 g = 99 % der Theorie. Der aus Alkohol umkristallisierte p-Toluolsulfonglycincetylester zeigte einen Schmp. von 92°.

S-Best. des Esters: 0,4130 g ergaben 0,2236 g $BaSO_4$.

Ber. f. $C_7H_7SO_2.NH.CH_2.COOC_{16}H_{33}$ (Mol = 453) S = 7,06 %, gef. S = 7,43 %.

---

[10]) Darst. Siehe Dissert. G. Thies-Berlin 1934.

4. Benzolsulfonglycindecylester.

2,15 g Benzolsulfonglycin (10 MM) wurden mit 1,9 g Decylalkohol (10 MM + 20 % Überschuß) wie üblich verestert. Erhaltenes Esterprodukt: 3,4 g, theoretisch: 3,55 g. Aus Alkohol umkristallisiert zeigt der Ester einen Schmp. von 62°. 0,2650 g mit Natronlauge verseift, überschüssige Lauge zurücktitriert, ergaben 7,6 ccm n/10-NaOH Verbrauch.

Ber. für $C_{18}H_{29}O_4SN$ Mol = 355; gef. Mol = 357.

5. Benzolsulfonglycin-hexadecylester.

3,25 g Benzolsulfonglycin (Schmp. 163°) wurden mit 5,0 g Hexadecylalkohol rund $1^1/_2$ Stunden im Vakuum auf 160° erhitzt. Danach wurde der überschüssig angewandte Hexadecylalkohol im Hochvakuum abdestilliert. Der gebildete Ester wurde aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 76°, Ausbeute: 6,3 g, berechnet 6,47 g.

0,3155 g mit Natronlauge verseift, brauchten

7,2 ccm n/10-NaOH.

Ber. für $C_{24}H_{41}O_4NS$ Mol = 439; gef. Mol = 438,1.

6. Benzolsulfonglycinoctadecylester.

2,15 g Benzolsulfonglycin (10 MM, Schmp. 169°) wurden bei 160° im Vakuum mit 2,9 Octadecylalkohol (10 MM + 20 % Überschuß) verestert. Ausbeute an Esterprodukt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol: 4,52 g, theor. 4,67 g. Schmp. 84°. 0,4058 g mit Natronlauge verseift, brauchten

8,7 ccm n/10-NaOH.

Ber. für $C_{26}H_{45}O_4NS$ Mol = 467, gef. Mol = 466,4.

7. m-Nitro-Benzolsulfonglycin-hexadecylester.

1,5 g Hexadecylalkohol wurden bei 160 wie bei den vorigen Versuchen mit 1,3 m-Nitrobenzolsulfonglycin verestert. Der Ester wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 80°.

NO_2-Titration mit $TiCl_3$-Lösung:

0,1222 g Substanz brauchten eine 0,0866 g Fe entsprechende Menge $TiCl_3$ zur Reduktion.

Ber. für $No_2.C_6H_4SO_2NH.CH_2.COOC_{16}H_{33}$ 9,5 % NO_2,
gef. 9,71 % NO_2.

III. Verhalten der höhermolekularen Arylsulfonglycinester gegen Chlorsulfonsäure.

1. Chlorsulfonsäurespaltung des Benzolsulfonglycindecylesters.

3,55 g Ester wurden bei 0° in eine Lösung von 2 g Chlorsulfonsäure und 2 g Chloroform allmählich eingetragen. Der Ester ging glatt in Lösung. Das Produkt wurde dann mehrere Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die gebildete Glycindecylestersulfonsäure, die sich fein kristallin abgeschieden hatte, wurde abgesaugt und mit Chloroform und anschließend mit Äther nachgewaschen.

Ausbeute: 2,65 g = 90 % der Theorie.

Aus dem Filtrat konnte nach dem Entsäuern mit Wasser und Trocknen über Calciumchlorid durch Abdestillieren der Lösungsmittel 1,3 g Benzolsulfochlorid isoliert werden.

0,1890 g Estersulfonsäure verbrauchten 6,35 ccm n/10-NaOH.

Ber. für $HSO_3.NH.CH_2.CO_2.C_{10}H_{21}$ Mol = 295, gef. Mol = 297.

Die freie Säure wie auch ihre Salze sind in Wasser leicht löslich.

2. Chlorsulfonsäurespaltung des p-Toluolsulfonglycinduodecylesters.

3,97 g p-Toluolsulfonglycindodecylester (10 MM), Schmp. 85—86°, wurden bei 0° in 2 g Chlorsulfonsäure allmählich eingetragen. Dann wurde mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wonach die Glycinduodecylestersulfonsäure sich fein kristallin abgeschieden hatte. Das Gesamtprodukt wurde jetzt mit einem Gemisch Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff verrieben und auf der Glasfilternutsche abgesaugt. Auf dem Filter verblieb die Glycinduodecylester-N-sulfonsäure. Sie wurde mit Äther gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Sie kristallisiert in feinen, weißen Blättchen. Ausbeute an Reinprodukt: 3 g = rund 93 % der Theorie. Die freie Säure wie auch das von ihr dargestellte Natriumsalz sind in Wasser löslich und zeigen eine große Schaumkraft. Aus der wässrigen Lösung fällt das Natriumsalz auf Zusatz von Alkohol in feinen, weißen Blättchen aus. Schmp. 99°.

0,1034 g der Säure verbrauchten 3,2 ccm n/10-NaOH.

Ber. für $HSO_3.NH.CH_2.COOC_{12}H_{25}$ Mol = 323, gef. Mol = 323.

Das Chloroform-Tetrachlorkohlenstofffiltrat wurde durch Ausschütteln mit Eiswasser entsäuert, getrocknet und das

Lösungsmittel abdestilliert. Rückstand = 1,8 g p-Toluolsulfochlorid, Schmp. 68° (rund 10 MM).

3. Chlorsulfonsäurespaltung des p-Toluolsulfonglycintetradecylesters.

2,12 g p-Toluolsulfonglycintetradecylester (5 MM), Schmp. 90°, wurden bei 0° in 1 g Chlorsulfonsäure eingetragen. Es ging der größte Teil des Esters in Lösung bis auf einen Rest, der sich bei Zimmertemperatur klar auflöste. Bei einer Wasserbadtemperatur von 50° schied sich im Laufe von 3 Stunden das Spaltungsprodukt — die Glycintetradecylester-N-sulfonsäure — kristallin ab. Zur Vollendung der Spaltung wurde das Gesamtprodukt noch mehrere Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Das erstarrte Produkt wurde danach mit 10 ccm kaltem Chloroform verrieben und abgesaugt. Auf der Glasfilternutsche wurde die Glycintetradecylester-N-sulfonsäure mit Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Die Säure wurde aus Eisessig umkristallisiert. Sie hat keinen scharfen Schmelzpunkt, eine Sinterung tritt bei 85 ein, Meniskusbildung bei 138°.

Ausbeute: 1,6 g = 91 % der Theorie.

0,216 g verbrauchten 6 ccm n/10-NaOH.

Ber. für $HSO_3.NH.CH_2.COOC_{14}H_{29}$ Mol = 351, gef. Mol = 352,5. Die freie Säure ist in warmem Wasser löslich, ihre Salze sind schwer löslich.

Aus den vereinigten organischen Lösungsmitteln konnte in üblicher Weise 0,93 g p-Toluolsulfochlorid isoliert werden. Schmp. 68°.

4. Verhalten von p-Toluolsulfonglycinhexadecylester gegen Chlorsulfonsäure.

2,27 g p-Toluolsulfonglycinhexadecylester (5 MM), Schmp. 92°, wurden in ein Gemisch von 1 g Chlorsulfonsäure und 1 ccm Chloroform allmählich bei Zimmertemperatur eingetragen. Eine klare Lösung war nicht erreichbar. Das gut homogenisierte Produkt wurde im Laufe von 2 Stunden bis auf 60° im Wasserbad erwärmt. Es war hiernach vollkommen fest geworden. Jetzt wurde mit Chloroform in der Wärme verrieben und auf der Glasfilternutsche abgesaugt. Ein kristallinischer Rückstand — 2 g — hinterblieb, der mit Chloroform gewaschen und danach im Exsikkator getrocknet wurde. Aus Alkohol umkristallisiert, kam das Produkt in fettglänzenden Blättchen heraus. Eine

Probe in Alkohol aufgenommen, zeigte gegen Phenolphtalein scharf saure Reaktion.

0,2804 g verbrauchten 5,23 ccm n/10-NaOH.

Ber. für $HSO_3.C_7H_6.SO_2.NH.CH_2.COOC_{16}H_{33}$

Mol = 535, gef. Mol = 536,2.

Das Chloroformfiltrat hinterließ nach dem Entsäuern mit Wasser, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels einen braunen, öligen Rückstand, der kein p-Toluolsulfochlorid war.

Die freie Säure ist in Wasser schwer löslich, ebenso ihr Natrium- und Bariumsalz.

D. Sulfoessigsäurecarbonester.

I. Darstellung von Sulfoessigsäure.

1. Darstellung von Bariumsulfoacetat.

150 g Monochloressigsäure wurden in 900 ccm Wasser gelöst, mit Soda neutralisiert und dann mit 390 g krist. Natriumsulfit etwa 1 Stunde gekocht. SO_2 soll danach nicht mehr nachweisbar sein. Die heiße Lösung wird nun mit einer heißen Lösung von 390 g techn. Bariumchlorid in 600 ccm Wasser versetzt und nach dem Erkalten über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Das ausgefallene Bariumsulfoacetat wird abgesaugt, mit Wasser Cl' frei gewaschen, danach mit Alkohol und Äther möglichst trocken abgepreßt. Ausbeute Rohprodukt: 434 g Bariumsulfoacetat.

2. Darstellung der freien Sulfoessigsäure.

434 g Bariumsulfoacetat werden in 250 ccm siedendem Wasser suspendiert und mit 1480 ccm 2n-H_2SO_4 (heiß!) versetzt. Das ausgefallene Bariumsulfat wird abgesaugt. Das Filtrat muß frei von Ba'' und SO_4'' sein. Das Filtrat wird nunmehr im Vakuum bei 100° Wasserbadtemperatur bis zur sirupösen Konsistenz eingeengt und dann im Ölbad 3 Stunden auf 150—160° bei gutem Vakuum zur Trockne gebracht. Nach dem Erkalten erstarrt die Sulfoessigsäure kristallin zu einer steinharten kompakten Masse. Ausbeute: 193 g.

0,3000 g verbrauchten 41,6 ccm n/10-NaOH.

Ber. für $HO_3S.CH_2.COOH$ Mol = 140, gef. Mol = 144.

Die Säure ist äußerst hygroskopisch.

II. Essigestersulfonsäuren.

1. Essigsäureheptylestersulfonsäure.

1,56 g Sulfoessigsäure (10 % H_2O enthaltend) wurden mit 1,27 g Heptylalkohol 45 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die Titration des entstandenen Sirups ergab eine 95%-ige Veresterung. Die wässrige Lösung wurde mit Baryt neutralisiert, der Niederschlag in 30%-igem Alkohol heiß gelöst und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierte in farblosen, glänzenden Schuppen das Bariumsalz der Essigsäureheptylestersulfonsäure aus.
H_2O und Ba-Bestimmung:

0,3072 g verloren bei 110° 0,009 H_2O,

0,3452 g gaben 0,1278 g SO_4Ba.

Ber. für $(C_7H_{15}.O.CO.CH_2SO_3H)_2Ba.1H_2O$ 2,86% H_2O, 21,83% Ba.
Gef. „ „ „ „ „ 2,92% H_2O, 21,78% Ba.

2. Essigsäuredodecylestersulfonsäure.

3,73 g Sulfoessigsäure (5 % H_2O enthaltend) wurden mit 4,72 g Dodecylalkohol eine Stunde auf 100° erwärmt. Die Titration ergab 90%-ige Veresterung. Die Lösung der Estersäure in wenig Wasser wurde mit n-NaOH neutralisiert, wobei sich das in kaltem Wasser schwer, in heißem gut lösliche Natriumsalz der Essigsäuredodecylestersulfosäure in feinen, farblosen Nadeln abschied.

0,2802 gaben 0,06 SO_4Na_2.

Ber. für $C_{14}H_{27}O_6Na$ 6,97 % Na.
Gef. „ „ „ 6,93 % Na.

Das Calciumsalz der Essigdodecylestersulfonsäure ist in heißem Wasser bequem löslich, weniger das Ba-salz.

3. Essigsäurehexadecylestersulfonsäure.

1,88 g Sulfoessigsäure (10 % H_2O enthaltend) wurden mit 2,43 g Hexadecylalkohol 1 Stunde auf siedendem Wasserbade erwärmt. Die Titration einer Probe ergab eine 91%-ige Veresterung. Die heiße, wässrige Lösung des Veresterungsproduktes wurde mit 2n-NaOH neutralisiert und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Das Natriumsalz der Essigsäurehexadecylestersulfonsäure schied sich kristallin ab. Es wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert und bildet feine Nädelchen, die beim Erhitzen bei 140° durchsichtig werden, bei 180° klar schmelzen.

0,2716 g gaben 0,0498 g SO_4Na_2,
0,278 g gaben 0,1692 g $BaSO_4$ (Na_2O_2-Schmelze),
Gef. 5,99 % Na und 8,36 % S,
Ber. für $C_{18}H_{35}O_5SNa$ 5,95 % Na, 8,29 % S.

Das Kaliumsalz ist dem Natriumsalz sehr ähnlich, das Calciumsalz ist schwerer und das Bariumsalz in Wasser sehr schwer löslich. Die freie Essigsäurecetylestersulfonsäure wurde aus dem Rohprodukt rein isoliert durch Ausäthern der wässrigen Suspension unter Zuhilfenahme der Zentrifuge; aus der wässrigen Schicht scheidet sich bei langsamem Abkühlen die Estersäure in mikroskopisch feinen Nädelchen ab, die aus Alkohol umkristallisierbar sind, bei etwa 90° weich werden und bei 160—170° klar schmelzen.

0,0747 g brauchten 2,05 n/10-NaOH,
gef. Mol = 364,4; ber. für $C_{18}H_{36}O_5S$ Mol = 364.

4. Essigsäurericinolestersulfosäure.

2,84 g Ricinolalkohol-$C_{18}H_{34}(OH)_2$ [11]) wurden mit 2,95 g Sulfoessigsäure (Mol = 146) etwa 1½ Stunden im Wasserbad auf 70° erwärmt. Eine Titrationsprobe des erkalteten zähflüssigen Reaktionsproduktes ergab eine 95%-ige Veresterung.

Die Säure ebenso wie ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich und zeigen gute Schaumkraft. Es wurde versucht durch Umsetzung mit Schwermetallsalzen sie in kristallisierter Form zu erhalten. So dargestellte Cu- und Pb-salze fielen aber selbst in konzentrierten Lösungen gallertartig aus und waren nicht filtrierbar. Ein gut kristallisierendes und für die Analyse brauchbares Salz konnte durch Fällung der Säure mit $AgNO_3$-Lösung dargestellt werden. Das gebildete Di-Silbersalz der Essigricinolestersulfonsäure war nach dem Umkristallisieren aus Alkohol nahezu analysenrein:

0,1098 g Silbersalz verbrauchten nach dem Verglühen und Aufnahme in Salpetersäure 3,1 ccm n/10-Ammon.-rhodanid.
Ber. für $C_{22}H_{38}O_{10}S_2Ag_2$ (Mol 742) 29,12 % Ag,
gef. 30,49 % Ag.

5. Darstellung von Essigisopropylestersulfonsäure.

175 g geschmolzene Sulfoessigsäure (Mol = 144, also 2,8 % H_2O enthaltend) wurden in einem Rundkolben in die 2—4-fache

[11]) Von der Firma Th. Böhme (Fettchemie A.G.) bezogen und durch Vakuumdestillation gereinigt. ($Kp_{0,2}$ = 222—226°).

Gewichtsmenge Isopropylalkohol eingetragen und kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht. Der überschüssig angewandte Isopropylalkohol wurde zuerst bei gewöhnlichem, dann bei schwach vermindertem Druck abdestilliert. Letzte Reste wurden durch kurzes Steigern der Badtemperatur auf 95° entfernt.

Ausbeute an Esterprodukt: 225 g. Der Ester, der stets noch Isopropylalkohol, Wasser und Sulfoessigsäure enthält, stellt ein dickölіges, braunes Produkt dar. Zur Bestimmung des Gehaltes der rohen Säure an Estersäure wurde eine gewogene Probe mit n/10-Lauge titriert, die Lösung mit Bariumchlorid und etwas Alkohol versetzt, wobei das Bariumsalz der Essigsulfonsäure beim Stehen und Kühlen vollständig ausfiel. Das abgesaugte Salz wurde nach dem Trocknen gewogen und daraus die Menge der vorhandenen Sulfoessigsäure und deren Titerzahl errechnet. Diese Titerzahl wurde von der ursprünglichen abgezogen. Im allgemeinen ergab sich, daß etwa 90 % der angewandten Sulfoessigsäure verestert waren. Zwecks Analyse der Esterverbindung wurde eine Probe des Gesamtreaktionsproduktes mit Barytlauge neutralisiert, das Bariumsalz der ausfallenden Sulfoessigsäure abfiltriert, mit kaltem Alkohol gewaschen und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Das ausfallende Bariumsalz der Essigisopropylestersulfonsäure wurde abgesaugt, getrocknet und aus heißem Alkohol umkristallisiert:

0,1936 g ergaben 0,0896 g $BaSO_4$,

Ber: f. $(C_5H_9O_5S)_2$ Ba, Mol = 499, Ba = 27,43 %,

Gef: Ba = 27,24 %.

III. Umwandlungsprodukte der Essigisopropylestersulfonsäure.

1. Propylenbromid aus Essigisopropylestersulfonsäure.

65 g Essigisopropylestersulfonsäure (90%-ig) wurden auf 100—120° erhitzt und das lebhaft entweichende Propylen in Vorlagen mit Brom aufgefangen. Die Ausbeute an Propylendibromid betrug nach seiner Reinigung durch Destillation (Kp_{28} = 51°)

50 g = 10,4 g Propylen (theoret. 14 g).

Der Rückstand an Sulfoessigsäure hinterließ nach dem Lösen in Wasser 2 g flüssige Kohlenwasserstoffe.

2. Isopropyläther aus Essigisopropylestersulfonsäure.

Eine wiederholt schon zur Veresterung mit Isopropylalkohol benutzte Sulfoessigsäure (Mol = 161) wurde nochmals mit Isopropylalkohol verestert.

79 g Sulfoessigsäure

200 g Isopropylalkohol

wurden verestert und der überschüssig angewandte Isopropylalkohol und das entstandene Reaktionswasser nur unvollständig abdestilliert. Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 80 bis 90° zwecks Bildung der nachbeschriebenen polymeren Propylene trat ein Destillat auf, das in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wurde. Das Produkt wurde durch Destillation gereinigt ($Kp_{760} = 68°$) und erwies sich als Isopropyläther ($D.^{20} = 0{,}721$). Ausbeute: 12 g Reinprodukt. Das Produkt absorbiert im Gegensatz zu den weiter unten beschriebenen Olefinen in Chloroformlösung bei niedriger Temperatur kein Brom.

3. Polymere Propylene.

225 g Essigisopropylestersulfonsäure werden in einem Ölbad auf 85—95 erwärmt. Bei etwa 80—85° Innentemperatur tritt im Kolben eine geringe Gasentwicklung auf. (Propylen! Vorsicht, da Propylen giftig ist und starke Kopfschmerzen erzeugt.) Dies ist der Temperaturpunkt, auf den die Substanz jetzt rund 3—4 Stunden gehalten wird. Nach dieser Zeit steigert man die Temperatur allmählich auf 120°, wobei nochmals etwas Gasentwicklung auftritt. Wenn die Entwicklung zu stark wird, so entfernt man den Kolben aus dem Ölbad, schüttelt kräftig um und setzt ihn dann wieder der Temperatur von 120—130 aus. Innerhalb kurzer Zeit tritt jetzt eine Schichtbildung auf und die Abscheidung der flüssigen Polymerisationsprodukte ist im Laufe einer Stunde beendet. Man läßt den Inhalt erkalten, stellt den Kolben für einige Zeit in eine Eiskochsalzmischung, bis die Sulfoessigsäure fest geworden ist (evtl. Impfen mit einem Kristall) und gießt dann die flüssigen Polymerisationsprodukte ab. Sie werden mit Wasser gewaschen und über Chlorcalzium getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt: 52 g, ber. auf 90%-ige Estersulfonsäure mehr als die Theorie, welche nur 46 g ergibt. (Vergl. Einleitung Seite 13.) In einem Claisenkolben mit hoch angesetztem Ablaufrohr wird das Produkt einer erstmaligen Fraktionierung im Vakuum unterworfen. Es wurden folgende Fraktionen genommen:

Fraktion Nr.	Druck in mm Hg	Siedegrenzen	Gramm Ausbeute
I	13	30—50°	11,35
II	13	70—85°	12,5
III	13	90—105°	11,75
IV	13	110—125°	7,5
V	0,25	110—150°	7,15

Es hinterbleibt ein dickköliger, schwer destillierbarer Rückstand von 1 g. Die Gesamtmenge an Destilliergut beträgt 50,25 g.

Die einzelnen Fraktionen wurden für sich nun einer nochmaligen Fraktionierung unterworfen und es ergaben sich dann folgende einheitliche Fraktionen:

Fraktion Nr.	Druck in mm Hg	Siedepunkt	Gramm Ausbeute
I	15	36°	9,5
II	15	76°	13,1
III	15	96°	8,35
IV	15	115°	7,7
V	15	136°	7,5

Es hinterblieb ein Rückstand von 2 g. Gesamtausbeute an Destilliergut: 46,15 g.

Qualitative Versuche mit den einzelnen Fraktionen zeigten, daß sie alle olefinischen Charakter haben.

Molekulargewichtsbestimmungen der Fraktionen I und II. (Methode der Gefrierpunktserniedrigung in benzolischer Lösung)

Fraktion I.

0,1322 g Substanz, 22,93 g Benzol, t = 0,335°, Mol = 124,8
0,3236 g Substanz, 22,93 g Benzol, t = 0,562°, Mol = 125,7

Fraktion II.

0,2098 g Substanz, 21,87 g Benzol, t = 0,285°, Mol = 168,3
0,4294 g Substanz, 21,87 g Benzol, t = 0,573°, Mol = 171,3.

Diese Bestimmungen zeigten nun, daß es sich bei den Körpern um ungesättigte, flüssige Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} handelt. Die Tatsache, daß die einzelnen Körper in Chloroform gelöst, mit einer verdünnten Brom-Chloroformlösung bei 0° titrierbar sind, veranlaßte mich, die ganze Reihe durchzutitrieren. Zur Titration wurde eine ungefähr 5%-ige Brom-Chloroformlösung hergestellt. Es ist bei der Titration darauf

zu achten, daß sie bei 0° und in starker Verdünnung vorgenommen wird, da bei höheren Temperaturen und Konzentrationen Eigenfärbungen auftreten, die den Haltepunkt, bei dem die Bromlösung nicht mehr entfärbt wird, unkenntlich machen.

Substanz $Kp_{15} = 36°$
0,2588 g brauchten 0,326 g Brom
Ber. für C_9H_{18} (Mol = 126) 126,19 % Br, gef. 126,36 % Br.

Substanz $Kp_{15} = 76°$
0,2100 g brauchten 0,202 g Brom
Ber. für $C_{12}H_{24}$ (Mol = 168) 95,24 % Br, gef. 96,19 % Br.

Substanz $Kp_{15} = 96°$
0,4424 g brauchten 0,422 g Brom
Ber. für $C_{12}H_{24}$ (Mol = 168) 95,24 % Br, gef. 95,43 % Br.

Substanz $Kp_{15} = 115°$
0,4214 g brauchten 0,323 g Brom
Ber. für $C_{15}H_{30}$ (Mol = 210) 76,18 % Br, gef. 76,65 % Br.

Substanz $Kp_{15} = 136°$
0,2608 g brauchten 0,167 g Brom
Ber. für $C_{18}H_{36}$ (Mol = 252) 63,65 % Br, gef. 64,03 % Br.

Die Bestimmungen der spezifischen Gewichte der einzelnen Körper ergaben folgende Mittelwerte:

$D_4^{15,5}$:

$C_9H_{18} = 0,7643$
$C_{12}H_{24} = 0,7822$
$C_{12}H_{24}$ (iso) $= 0,7923$
$C_{15}H_{30} = 0,8032$
$C_{18}H_{36} = 0,8257$.

E. Benzoëestersulfonsäuren.

1. p-Benzoëhexadecylestersulfonsäure.

2 g p-Benzoësulfonsäure wurden mit 2,5 g Hexadecylalkohol etwa 2 Stunden auf 140—150° im Ölbad erwärmt. Das Gesamtprodukt wurde nach dem Erkalten aus Dioxan umkristallisiert. Schmp. 83°.
0,1540 g der Substanz verbrauchten 3,65 ccm n/10-NaOH.
Ber. für $C_{23}H_{38}O_5S$ Mol = 426, gef. Mol = 427.

Die freie Säure ist in warmem Wasser löslich, ihr Na- und K-salz zeigen geringe Löslichkeit.

2. Benzoëisopropylestersulfonsäure.

17 g p-Benzoësulfonsäure wurden mit 60 g Isopropylalkohol etwa 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der überschüssige Alkohol wurde dann im Vakuum abdestilliert, die p-Benzoëisopropylestersulfonsäure blieb als weißes, festes Produkt zurück. Zwecks Reinigung wurde die Säure in Äther aufgenommen, eine Trübung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

0,3012 g Substanz verbrauchten 12,5 ccm NaOH.

Ber. für $HSO_3C_6H_4COOC_3H_7$ Mol = 244, gef. Mol = 249.

Zusammenfassung der Resultate.

1.) Aus den trocknen Kaliumsalzen von Arylsulfonamiden und den Bromiden höhermolekularer Alkohole, die leicht aus letzteren mit trocknem Bromwasserstoff erhalten werden, bilden sich glatt die höhermolekularen Arylsulfonmonoalkylamide.

2.) Die höhermolekularen Arylsulfonmonoalkylamide werden durch Chlorsulfonsäure bei niedrigen Temperaturen glatt gespalten in Arylsulfochlorid und in die höhermolekularen Alkylsulfamidsäuren, welche seifenähnliche Eigenschaften haben und dabei hydrolysenfest sind.

3.) Aus Arylsulfonamidoessigsäuren bilden sich mit den höhermolekularen Alkoholen durch Erwärmen quantitativ wohlkrystallisierende Arylsulfonamidoessigester. Durch Chlorsulfonsäure werden diese Ester mit den Paraffinalkoholen C_{10}, C_{12} und C_{14} normal gespalten in Arylsulfochlorid und Glycinestersulfonsäuren, die gleichfalls hydrolysenfest und oberflächenaktiv sind. Die Arylsulfonamidoessigester mit Alkoholen von höherem Molekulargewicht wie C_{16} oder C_{18} werden dagegen durch Chlorsulfonsäure nicht mehr in dieser Weise gespalten, sondern im aromatischen Kern sulfoniert.

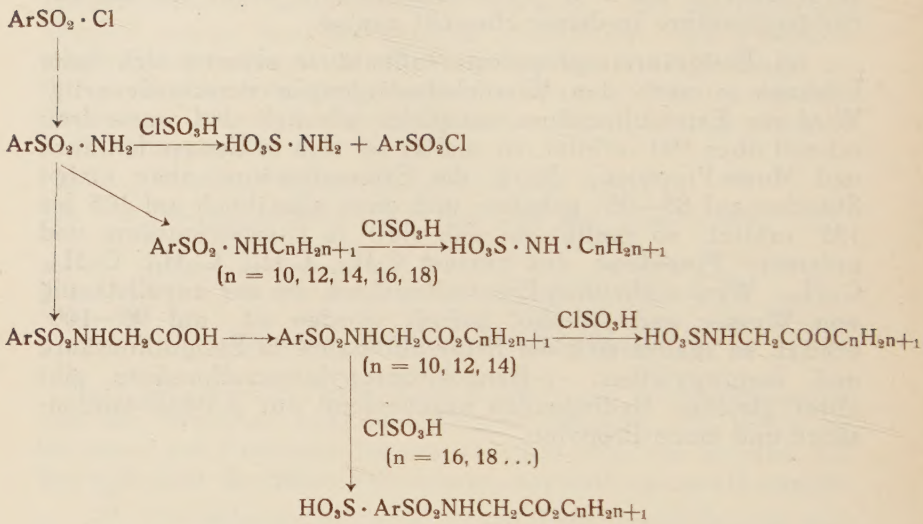
4.) Wasserfreie Essigsulfonsäure bildet mit den höhermolekularen ebenso wie mit den niedermolekularen Alkoholen durch Autokatalyse sehr leicht Essigestersulfonsäure. Zweiwertige Alkohole, wie Ricinolalkohol, $C_{18}H_{34}(OH)_2$, reagieren in

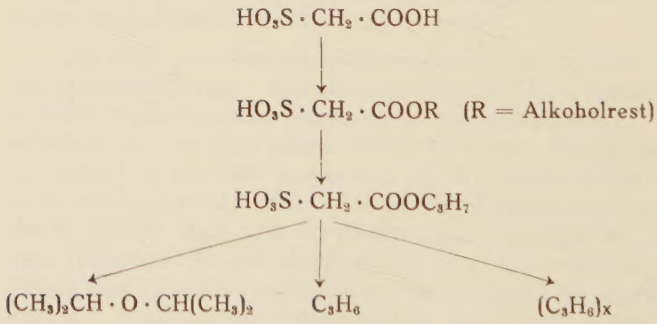
gleicher Weise mit 2 Mol Essigsulfonsäure. Alle diese Substanzen sind hydrolysenfest und zeigen gute Netzwirkung.

5.) Sekundäre Alkohole, insbesondere Isopropylalkohol, werden gleichfalls durch Essigsulfonsäure schnell autokatalytisch an der Carboxylgruppe verestert. Auch andere Sulfocarbonsäuren, wie z. B. p-Sulfobenzoësäure, verhalten sich der Essigsulfonsäure in dieser Hinsicht analog.

6.) Essigsäureisopropylestersulfonsäure zersetzt sich beim Erhitzen je nach den Versuchsbedingungen verschiedenartig: Wird die Estersulfonsäure, möglichst alkohol- und wasserfrei, schnell über 100° erhitzt, so spaltet sie sich in Essigsulfonsäure und Mono-Propylen. Wird die Estersulfosäure aber einige Stunden auf 85—95° gehalten und dann allmählich auf 105 bis 135° erhitzt, so spaltet sie sich glatt in Essigsulfonsäure und polymere Propylene der Formel C_6H_{12}, C_9H_{18}, $C_{12}H_{24}$, $C_{15}H_{30}$, $C_{18}H_{36}$. Wird schließlich Estersulfonsäure, die nur unvollständig von Wasser und Alkohol befreit worden ist, auf 90—100° erhitzt, so spaltet sich die Estersulfonsäure in Essigsulfonsäure und Isopropyläther. p-Benzoëisopropylestersulfonsäure gibt unter gleichen Bedingungen anscheinend nur p-Benzoësulfonsäure und mono-Propylen.

Tabellarische Übersicht





Die vorliegende Arbeit wurde im Veterinär-Chemischen Institut der Universität Berlin angefertigt. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Schroeter, bin ich für die Überlassung des Themas und für seine ständige Anleitung und Beaufsichtigung zu aufrichtigstem Dank verpflichtet. Mein Dank gilt ferner dem derzeitigen Direktor des Veterinär-Chemischen Institutes der Universität Berlin, Herrn Prof. Dr. P. Brigl, für die freundliche Überlassung eines Arbeitsplatzes.

Lebenslauf.

Am 14. März 1909 wurde ich, Fritz Müller, als Sohn des Kaufmanns Walter Müller und seiner Ehefrau Frida, geb. Gührs, beide arischer Abstammung, zu Rixdorf geboren. In christlichem Glauben erzogen, erhielt ich meine Schulausbildung auf der Albrecht Dürer Oberrealschule (Neukölln) und auf dem Luisenstädtischen Reformrealgymnasium (Berlin), wo ich 1929 meine Reifeprüfung ablegte. Danach widmete ich mich auf der Universität Berlin dem Studium der Chemie. Meine beiden Verbandsexamen legte ich bei Herrn Prof. Dr. G. Schroeter ab. Während meiner Studienzeit war ich freier Mitarbeiter des Reichsstudentenwerkes Berlin, wo ich im Führungsdienst als sprachkundiger Führer in der Stadt und auf den hiesigen großen Ausstellungen tätig war.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: Bodenstein, Byk, Günther, Lange, Nernst, Schlenk, Tiede, Traube, Schroeter, Wehnelt.